



TITLE:

磁性材料の微視的評価に向けた広帯域無同調強磁性NMR装置の開発およびM型フェライトの磁気異方性に関する研究( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

高尾, 健太

---

CITATION:

高尾, 健太. 磁性材料の微視的評価に向けた広帯域無同調強磁性NMR装置の開発およびM型フェライトの磁気異方性に関する研究. 京都大学, 2018, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2018-03-26

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k21105>

RIGHT:

許諾条件により本文は2019-03-26に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	高尾 健太
論文題目	磁性材料の微視的評価に向けた広帯域無同調強磁性 NMR 装置の開発 および M 型フェライトの磁気異方性に関する研究		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、磁性材料の微視的選択的磁性評価手法である NMR 測定法の汎用化を目指した広帯域無同調強磁性 NMR システムの開発、および M 型フェライトの磁気異方性に対して 2 価の鉄イオンが果たす役割、について述べられたものであり、二部九章から構成されている。</p> <p>第一部では広帯域無同調強磁性 NMR システムの開発に関して述べられている。近年、永久磁石を始めとする磁性材料の開発競争が激化しており、次世代の高性能製品を開発するための指導原理が求められている。そのためにはベースとなる物質の微視的磁性の詳細な情報が不可欠である。磁性体を構成する原子の原子核位置での内部磁場を直接観測できる強磁性 NMR は分解能やサイト選択性に優れ、微視的磁性評価法として有用性が高いが、従来の周波数同調型の NMR 装置による測定では、膨大な実験時間と専門的な測定技術が要求されることから、磁性材料開発の場では積極的には用いられて来なかった。本論文では、汎用化の方策として、装置や測定法が著しく簡便になる無同調式 NMR に着目している。これまで、無同調 NMR は同調 NMR に比べて感度を犠牲にしているため、自然存在比や核磁気回転比が小さく信号強度が十分でない <math>^{57}\text{Fe}</math> のような核種を観測するには不向きであると考えられてきた。しかし、パルス NMR 法の 1 回の測定毎に周波数を変化させながら高速で積算する手法を導入することで、感度の劣化を相対的に多数回の積算で十分補える可能性がある。通常、パルス NMR 法では、積算の繰り返し時間は核スピン系の緩和時間より十分長いことが必須であるが、十分離れた周波数に周波数を変更する場合、各回の測定で関与する核スピンは互いに影響し合わないため、測定の繰り返し時間として核スピン系の緩和時間を意識する必要はなくなり、原理的には極限まで高速化が可能になる。実際にはハードウェアの周波数スイッチ速度が繰り返し時間の下限になる。そのため、無同調方式では、装置・測定ルーチンを改良することで積算回数を大幅に増やすことが可能で、同調法に勝るパフォーマンスが実現する可能性がある。また、測定の高速化による時短効果により、従来固定していたパラメータを可変にできる可能性も開ける。</p> <p>第一章では、本論文の導入として、以上のような研究背景を説明している。</p> <p>第二章は、研究目的として、開発すべき装置の詳細およびその評価の仕方について述べている。</p> <p>第三章は広帯域無同調 NMR 装置の製作および性能評価について述べている。本研究では周波数に加えて振動磁場強度を連続的に自動制御するプログラム、および無同調 NMR 用プローブヘッドを製作し、既存の NMR 送・受信系および極低温冷凍機と組み合わせた広帯域無同調 NMR システムを開発している。また、鉄原子が磁性を担う永久磁石材料である Sr フェライトの <math>^{57}\text{Fe}</math> 核 NMR 測定を行い、装置の有用性を検証している。信号強度の周波数・振動磁場強度 2 次元マップの全自動測定にも成功している。さらに、各鉄サイトの信号強度の振動磁場強度依存性から各鉄サイト固有の局所異方性の情報が得られ</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	高尾 健太
<p>る可能性に言及している。以上のように、広帯域無同調 NMR が磁性材料の汎用微視的磁性評価法として有用であることを示している。</p> <p>第四章は、第一部の内容をまとめるとともに、実用化に向けた広帯域無同調 NMR 用の専用ハードウェアの開発の必要性を述べている。</p> <p>第二部では M 型フェライトの磁気異方性に対する 2 価の鉄イオンの役割について議論している。</p> <p>第五章では第二部の研究背景について述べている。M 型フェライトは 3 価の鉄イオンが磁性を担うフェリ磁性体であり、安価な永久磁石材料として広範に用いられている。近年、元素置換によって 2 価の鉄イオンを含む M 型フェライトを作製し、その磁化困難軸方向に磁場をかけるとメタ磁性転移が観測されることが報告されている。この現象の発現には 2 価鉄が何らかの役割を果たしていると考えられるが、メカニズムは不明であった。</p> <p>第六章は第二部の研究目的について述べている。</p> <p>第七章は実験方法を述べている。</p> <p>第八章は実験結果と考察である。La-Na フェライトでは 2 価の鉄イオンの濃度が式量当たり 0.46 の単結晶試料が得られ、その試料で Sr-La フェライトや Ca-La フェライトと同様な磁化困難軸方向のメタ磁性転移が観測された。また、低温での異方性磁場の大きさが、2 価鉄の濃度が式量当たり 0.51 の Ca-La フェライトとほぼ一致することから、M 型フェライトの磁気異方性は置換元素によらず、主に 2 価鉄の含有量に依存することが示された。Ca-La フェライトの <math>^{57}\text{Fe}</math> 核 NMR 測定では、メタ磁性転移磁場で、周波数スペクトルの形状が大きく変化し、また共鳴周波数がシフトした。これらの結果の解析からメタ磁性転移の微視的機構、すなわち、メタ磁性転移磁場で鉄の磁気モーメントが <math>c</math> 軸から <math>c</math> 面内へフリップすること、を明らかにしている。さらにスピnofリップの起源を考察し、八面体サイトを占有する 2 価鉄の異方性エネルギーの角度依存性が二重極小構造をもつことがその起源であることを提唱している。磁化困難軸方向のメタ磁性は 2 価鉄を含む様々な M 型フェライトで観測されていることから、本考察は M 型フェライト全般に適用できると結論づけている。</p> <p>第九章では第二部の結論をまとめている。</p>			

## (論文審査の結果の要旨)

第一部では無同調強磁性 NMR の汎用化を目指した装置開発とその可能性について述べられている。強磁性 NMR は磁性材料の母材物質の微視的磁性を直接観測できる有用な測定手法であるが、実験の煩雑性のため、あまり積極的には用いられてこなかった。しかし、装置や手法を簡素化できれば、ラボレベルの手法として汎用化できる可能性がある。これまで、磁性体の周波数領域に広がった NMR スペクトルを効率的に観測するには、周波数同調の自動化が最善と考える研究者が多数派であったが、本研究では同調回路部分を敢えて取り去った無同調法を用い、磁性体のスペクトルの特徴を生かした、高速周波数スイッチ積算を用いることで、感度の劣化を補って余りあるパフォーマンスが実現できることを示している。第二部では、M 型フェライトの磁気異方性に対する 2 価の鉄イオンの役割に関して議論している。M 型フェライトは汎用磁石の一つとして応用上極めて重要な物質であるが、その基礎物性には未だ不明な点も多い。最近、2 価の鉄イオンを導入した M 型フェライトで磁化困難軸方向のメタ磁性転移が観測され、2 価鉄が磁気異方性に与える影響に興味を持たれていたが、メタ磁性の微視的起源は不明であった。本論文では、2 価の鉄イオンを積極的に導入した試料の作製、および 2 価鉄を含む試料の  $^{57}\text{Fe}$  核 NMR 測定を通じて、その問題にアプローチしている。第一部および第二部で得られた主な成果は以下の通りである。

1. 周波数高速スイッチ積算を導入することで、信号強度の比較的弱い核の NMR でも無同調 NMR が同調 NMR に勝るパフォーマンスを持ち得ることを示した。
2. 鉄サイトを複数含む磁性体に対する  $^{57}\text{Fe}$  核 NMR 信号強度の振動磁場依存性から各鉄サイトの局所異方性の情報が得られる可能性を示した。
3. La-Na フェライトの単結晶試料を新たに育成し、磁化困難軸方向のメタ磁性転移を観測した。また、このメタ磁性は置換元素によらず主に 2 価鉄の含有量に依存することを明らかにした。
4. Ca-La フェライト単結晶の  $^{57}\text{Fe}$  核 NMR 測定から、メタ磁性転移が磁化容易軸から困難軸へのスピNFLリップ転移であることを微視的に明らかにした。
5. 上記スピNFLリップ転移のメカニズムを異方性エネルギーの角度依存性から考察し、八面体サイトを占有する 2 価鉄の局所異方性エネルギーが二重極小構造を持つことがその原因であることを提唱した。

以上のように、本論文では、強磁性 NMR が磁性材料に対する汎用微視的評価手法として有用であること、および M 型フェライトの磁気異方性に対する 2 価鉄の役割、を明らかにし、学術上、応用上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 30 年 2 月 20 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

要旨公開可能日： 年 月 日以降